

COMPOSITION AND PROCESS FOR TREATING METALS

Publication number: JP10505636T

Publication date: 1998-06-02

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C23C22/07; C23C22/34; C23C22/36; C23C22/44;
C23C22/05; (IPC1-7): C23C22/36; C23C22/07

- European: C23C22/34; C23C22/36; C23C22/36A; C23C22/36D;
C23C22/36H; C23C22/44

Application number: JP19950509520T 19950823

Priority number(s): WO1995US10622 19950823; US19940300674
19940902

Also published as:

-  WO9607772 (A1)
-  EP0777763 (A1)
-  FI970859 (A)
-  EP0777763 (A4)
-  EP0777763 (A0)

[more >>](#)

[Report a data error](#) [he](#)

Abstract not available for JP10505636T

Abstract of corresponding document: **WO9607772**

A chromium free conversion coating at least equivalent in corrosion protective quality to conventional chromate conversion coatings can be formed on metals, particularly cold rolled steel, by a dry-in-place aqueous acidic liquid comprising: (A) a component of anions, each of said anions consisting of (i) at least four fluorine atoms and (ii) at least one atom of an element selected from the group consisting of titanium zirconium, hafnium, silicon, and boron, and, optionally, (iii) ionizable hydrogen atoms, and optionally, (iv) one or more oxygen atoms; (B) a component of cations of elements selected from the group consisting of cobalt, magnesium, manganese, zinc, nickel, tin, zirconium, iron, and copper; the ratio of the total number of cations of this component to the total number of anions of component (A) being at least 1:5; (C) sufficient free acid to give the composition a pH in the range from 0.5 to 5.0; (D) a component selected from the group consisting of phosphorus-containing inorganic oxyanions and phosphonate anions; and (E) a component selected from the group consisting of water-soluble and water-dispersible organic polymers and polymer-forming resins and, preferably, also including a component selected from the group consisting of tungstate, molybdate, silicotungstate, and silicomolybdate anions.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平10-505636

(43)公表日 平成10年(1998)6月2日

(51)Int.Cl.⁶
C 23 C 22/36
22/07

識別記号

F I
C 23 C 22/36
22/07

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21)出願番号 特願平8-509520
 (86) (22)出願日 平成7年(1995)8月23日
 (85)翻訳文提出日 平成9年(1997)2月28日
 (86)国際出願番号 PCT/US95/10622
 (87)国際公開番号 WO96/07772
 (87)国際公開日 平成8年(1996)3月14日
 (31)優先権主張番号 08/300,674
 (32)優先日 1994年9月2日
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (81)指定国 E P (AT, BE, CH, DE,
 DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
 C, NL, PT, SE), AU, CA, CN, FI, J
 P, KR, MX

(71)出願人 ヘンケル コーポレーション
 アメリカ合衆国, ペンシルバニア州
 19462, ブリモス ミーティング, ジャー
 マンタウン バイク 140, スイート 150
 (72)発明者 ドーラン, ショーン, イー.
 アメリカ合衆国, ミシガン州 48312, ス
 ターリング ハイツ, ユティカ ロード
 37934
 (74)代理人 弁理士 小野 由己男 (外1名)

(54)【発明の名称】 金属表面処理用組成物及び金属表面処理方法

(57)【要約】

下記の成分を含む酸性水性液組成物をインープレイス乾燥させることにより、防食性が、従来のクロム含有コンバージョンコーティング被膜と少なくとも同等であるクロムを含まないコンバージョンコーティング被膜が金属表面、特に冷間圧延鋼表面上に形成される。(A) 各々が、(i)少なくとも4つのフッ素原子、(ii)チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素及びホウ素からなる群から選択される少なくとも1種類の原子、任意で(iii)イオンとなり得る水素原子及び任意で(iv)1つ以上の酸素原子からなるフルオロメタレートアニオン成分；(B)コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、スズ、ジルコニウム、鉄及び銅からなる群から選択される元素のカチオン成分であり、成分(A)中のアニオンの数に対するこの成分中のカチオンの総数の比が、少なくとも約1:5であるカチオン成分；(C)組成物のpHが0.5から5.0となるような十分な量の遊離酸(D)リン含有無機系オキシアニオン及びホスホン酸アニオンからなる群から選択される成分；(E)水溶性有機系ポリマー及び水分散性有機系ポ

リマーならびにポリマー形成性樹脂からなる群から選択される成分と、好ましくは、タンクスチレン酸アニオン、モリブデン酸アニオン、ケイタンクスチレン酸アニオン及びケイモリブデン酸アニオンからなる群から選択される成分

【特許請求の範囲】

1. そのままあるいは水で希釈して使用し、本質的に水と下記の成分とからなる金属表面処理用水性液組成物。

(A) 少なくとも約0.15M/kgのフルオロメタレートアニオン成分

。

個々のアニオンは次の成分からなる。

(i) 少なくとも4つのフッ素原子、(ii) チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム及びホウ素からなる群から選択される少なくとも1種類の原子、任意で1以上の(iii) イオンとなり得る水素原子及び(iv) 酸素原子；

(B) 二価あるいは四価のカチオン成分。

このようなカチオンは、コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、スズ、銅、ジルコニウム、鉄及びストロンチウムからなる群から選択される元素のカチオンであり、成分(A)中のアニオンの数に対するこの成分中のカチオンの総数の比が、少なくとも約1:5であるが約3:1を超えない；

(C) リン含有無機系オキシアニオン及びホスホン酸アニオンからなる群から選択される少なくとも約0.15M/kgの成分；

(D) 水溶性有機系ポリマー及び水分散性有機系ポリマーならびにポリマー形成性樹脂からなる群から選択され、成分(A)の固形分に対するこの組成物中の有機系ポリマー及びポリマー形成性樹脂の固形分の比が約1:2から3:1の範囲内である少なくとも約10%の成分；及び

(E) 組成物のpHが約0.5から約5.0となるような十分な量の遊離酸

2. 下記の成分(G)及び任意で下記の成分(F)及び成分(H)のうちの一方あるいは両方も含む、請求項1に記載の組成物。

(G) タングステン酸アニオン、モリブデン酸アニオン、ケイタングステン酸アニオン及びケイモリブデン酸アニオンからなる群から選択され、成分(A)中のチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム及びホウ素の総モル数に対するこの組成物中のタングステン及びモリブデンの総モル数の比が

約

0.03未満でない成分。

(F) 溶存酸化剤

(H) 溶存あるいは分散しており、沈殿しないように安定化された錯体である成分。

この錯体は、反応させる前は成分(A)の一部であってもよい物質と、金属元素及び非金属元素ならびにこれらの金属元素及び非金属元素の酸化物、水酸化物及び炭酸塩からなる群から選択される1種類以上の物質とから前記成分(A)から成分(G)のどれにも属さない反応生成物を得る反応により得られる

3. 成分(A)はフルオチタネートアニオン及びフルオジルコネートアニオンからなる群から選択され；成分(B)の少なくとも60%は、コバルト、ニッケル、マンガン及びマグネシウムからなる群から選択され、成分(A)中のアニオンの数に対するこの成分中のカチオンの総数の比が、少なくとも約1:5であるが約5:2を超えず；成分(C)はオルトリニ酸アニオン、亜リン酸アニオン、次亜リン酸アニオン、ホンスホン酸アニオン、ピロリン酸アニオンからなる群から選択され；成分(D)はエポキシ樹脂、アミノラスト樹脂、タンニン、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂及びビニルフェノールポリマー(フェノール環に、十分な数のアルキル置換基及び置換アルキル-アミノメチル置換基を有することにより、ポリマー自体の少なくとも1%の水溶性あるいは水分散性を付与する)からなる群から選択され；成分(D)は、成分(A)の固形分に対するこの組成物中の有機系ポリマー及びポリマー形成性樹脂の固形分の比が約0.75:1.0から1.9:1の範囲内である、請求項2に記載の組成物。

4. 成分(A)はフルオチタネートアニオンからなり；成分(B)の少なくとも60%は、コバルト、ニッケル及びマンガンからなる群から選択され、成分(A)中のアニオンの数に対するこの成分中のカチオンの総数の比が、少なくとも約1:3であるが約10:7を超えず；成分(C)の量は約0.30から0.75M_p/kgであり；成分(D)はエポキシ樹脂及び1種類以上のy-(N-R¹-N-R²-アミノメチル)-4-ヒドロキシースチレン(yは2、3、5

又は6であり、R¹は炭素数が1から4であるアルキル基を表し、R²は一般式H(C_nH_{2n+1})_nで示される置換基を表し(nは1～7の整数)、平均分子量が約700から約70000の範囲内である)ポリマー及びコポリマーからなる群から選択され；成分(D)は、濃度が約4.5から約7.5%であり、成分(A)の固形分に対するこの組成物中の有機系ポリマー及びポリマー形成性樹脂の固形分の比が約0.90:1.0から1.6:1の範囲内である、請求項3に記載の組成物。

5. 下記の工程(I)と工程(II)とを含む金属表面処理方法。

(I) 本質的に水と下記の成分(A)～(E)とからなる酸性水性液組成物を実質的に均一に金属表面上に塗布する工程

(A) フルオロメタレートアニオン成分

個々のアニオンは以下の成分からなる

(i) 少なくとも4つのフッ素原子、(ii) チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム及びホウ素からなる群から選択される少なくとも1種類の原子、任意で(iii) イオンとなり得る複数の水素原子及び任意で(iv) 1つ以上の酸素原子；

(B) 二価あるいは四価のカチオン成分

このようなカチオンは、コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、スズ、銅、ジルコニウム、鉄及びストロンチウムからなる群から選択される元素のカチオンであり、成分(A)中のアニオンの数に対するこの成分中のカチオンの総数の比が、少なくとも約1:5であるが約3:1を超えない；

(C) リン含有無機系オキシアニオン及びホスホン酸アニオンからなる群から選択される成分；

(D) 水溶性有機系ポリマー及び水分散性有機系ポリマーならびにポリマー形成性樹脂からなる群から選択される成分；及び

(E) 組成物のpHが約0.5から約5.0となるような十分な量の遊離酸(II)工程(I)で塗布した金属表面上の塗膜を、リノス処理を経ないで、金属表面上で乾燥させる工程

6. 前記工程 (I) の前記酸性水性液組成物は、下記の成分 (G) 及び任意で下記の成分 (F) 及び成分 (H) のうちの一方あるいは両方も含む、請求項 5 に記載の方法。

(G) タングステン酸アニオン、モリブデン酸アニオン、ケイタングステン酸アニオン及びケイモリブデン酸アニオンからなる群から選択され、成分 (A) 中のチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム及びホウ素の総モル数に対する前記組成物中のタングステン及びモリブデンの総モル数の比が約 0.03 未満でない成分。

(F) 溶存酸化剤

(H) 溶存あるいは分散しており、沈殿しないように安定化された錯体である成分

この錯体は、反応させる前は成分 (A) の一部であってもよい物質と、金属元素及び非金属元素ならびにこれらの金属元素及び非金属元素の酸化物、水酸化物及び炭酸塩からなる群から選択される 1 種類以上の物質とから前記成分 (A) から成分 (G) のどれにも属さない反応生成物を得る反応により得られる

7. 前記工程 (I) で塗布される前記酸性水性液組成物において、成分 (A) は少なくとも約 0.010M/kg であり；成分 (A) 中のアニオンの数に対する成分 (B) 中のカチオンの総数の比が、少なくとも約 1:5 であるが約 3:1 を超えず；成分 (C) の濃度は少なくとも約 0.015M/kg であり；成分 (D) の濃度は少なくとも約 0.10% であり；成分 (G) は、成分 (A) 中のチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム及びホウ素の総モル数に対する前記組成物中のタングステン及びモリブデンの総モル数の比が約 0.06 から約 0.7 である、請求項 6 に記載の方法。

8. 前記工程 (I) で塗布される前記酸性水性液組成物において、成分 (A) は、フルオチタネートアニオン及びフルオジルコネートアニオンからなる群から選択され、濃度が少なくとも約 0.020M/kg であり；成分 (B) の少なくとも 60% は、コバルト、ニッケル、マンガン及びマグネシウムからなる群から選択され、成分 (A) 中のアニオンの数に対するこの成分中のカチオンの総数の

比が、少なくとも約1:3であるが約5:2を超える；成分(C)は、オルトリン酸アニオン、亜リン酸アニオン、次亜リン酸アニオン、ホンスホン酸アニオン、ピロリン酸アニオンからなる群から選択され、濃度が少なくとも約0.030M_p/kgであり；成分(D)はエポキシ樹脂、アミノプラスチック樹脂、タンニン、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂及びビニルフェノールポリマー(フェノール環に、十分な数のアルキル置換基及び置換アルキルアミノメチル置換基を有することにより、ポリマー自体の少なくとも1%の水溶性あるいは分散性を付与する)からなる群から選択され；成分(D)の量は、約4.5から約7.5%であり、成分(A)の固形分に対する前記組成物中の有機系ポリマー及びポリマー形成性樹脂の固形分の比が約1:2から3.0:1.0の範囲内であり；成分(D)の濃度は少なくとも約0.20%であり；成分(G)は、成分(A)中のチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム及びホウ素の総モル数に対する前記組成物中のタンゲステン及びモリブデンの総モル数の比が約0.09から約0.5である、請求項7に記載の方法。

9. 前記工程(I)で塗布される前記酸性水性液組成物において、成分(A)の濃度は少なくとも約0.026M/kgであり；成分(B)は、コバルト、ニッケル及びマンガンからなる群から選択され、成分(A)中のアニオンの数に対するこの成分中のカチオンの総数の比が、少なくとも約1:3であるが約10:7を超える；成分(C)の濃度は少なくとも約0.0380M_p/kgであり；成分(D)はエポキシ樹脂及び1種類以上の $y-(N-R^1-N-R^2-\text{アミノメチル})-4-\text{ヒドロキシースチレン}$ (yは2、3、5又は6であり、R¹は炭素数が1から4であるアルキル基を表し、R²は一般式H(CH₂OH)_nCH₂-で示される置換基を表し(nは1~7の整数)、平均分子量が約700から約70000の範囲内である)ポリマー及びコポリマーからなる群から選択され；成分(D)は、成分(A)の固形分に対する前記組成物中の有機系ポリマー及びポリマー形成性樹脂の固形分の比が約0.75:1.0から1.9:

1.0の範囲内であり；成分(D)の濃度は少なくとも約0.26%であり；成分(G)は、成分(A)中のチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アル

ミニウム及びホウ素の総モル数に対する前記組成物中のタンクステン及びモリブデンの総モル数の比が約0.12から約0.35である、請求項8に記載の方法。

10. 前記工程(I)で塗布される前記酸性水性液組成物において、成分(A)の濃度は少なくとも約0.032M/kgであり；成分(B)は、成分(A)中のアニオンの数に対するこの成分中のカチオンの総数の比が、少なくとも約2:5であるが約5:4を超えず；成分(C)の濃度は少なくとも約0.045M/kgであり；成分(D)はエポキシ樹脂及び1種類以上の $y - (N - R^1 - N - R^2 - \text{アミノメチル}) - 4 - \text{ヒドロキシースチレン}$ (yは2、3、5又は6であり、 R^1 はメチル基を表し、 R^2 は一般式 $H(CH_2H)_nCH_2$ で示される置換基を表し(nは4~6の整数)、平均分子量が約3000から約20000の範囲内である)ポリマー及びコポリマーからなる群から選択され；成分(D)は、成分(A)の固形分に対する前記組成物中の有機系ポリマー及びポリマー形成性樹脂の固形分の比が約0.90:1.0から1.6:1.0の範囲内であり；成分(D)の濃度は少なくとも約0.35%であり；成分(G)は、成分(A)中のチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム及びホウ素の総モル数に対する前記組成物中のタンクステン及びモリブデンの総モル数の比が約0.15から約0.31である、請求項9に記載の方法。

11. 前記工程(I)で塗布される前記酸性水性液組成物において、成分(A)中のアニオンの数に対する成分(B)中のカチオンの総数の比が、少なくとも約2:5であるが約1.1:1.0を超えず；成分(C)の濃度は少なくとも約0.0380M/kgであり；成分(D)は、成分(A)の固形分に対する前記組成物中の有機系ポリマー及びポリマー形成性樹脂の固形分の比が約1.07:1.0から1.47:1.0の範囲内であり；成分(G)は、成分(A)中のチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム及びホウ素の総

モル数に対する前記組成物中のタンクステン及びモリブデンの総モル数の比が約0.160から約0.27である、請求項10に記載の方法。

12. 塗装される金属表面は冷間圧延鋼であり、前記工程(II)の最終段階に

おける形成された被膜の量が $50 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ の範囲内である、請求項1に記載の方法。

13. 塗装される金属表面は冷間圧延鋼であり、前記工程(II)の最終段階における形成された被膜の量が $50 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ の範囲内である、請求項10に記載の方法。

14. 塗装される金属表面は冷間圧延鋼であり、前記工程(II)の最終段階における形成された被膜の量が $50 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ の範囲内である、請求項9に記載の方法。

15. 塗装される金属表面は冷間圧延鋼であり、前記工程(II)の最終段階における形成された被膜の量が $10 \sim 400 \text{ mg/m}^2$ の範囲内である、請求項8に記載の方法。

16. 塗装される金属表面は冷間圧延鋼であり、前記工程(II)の最終段階における形成された被膜の量が $10 \sim 400 \text{ mg/m}^2$ の範囲内である、請求項7に記載の方法。

17. 塗装される金属表面は冷間圧延鋼であり、前記工程(II)の最終段階における形成された被膜の量が $5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ の範囲内である、請求項6に記載の方法。

18. 塗装される金属表面は冷間圧延鋼であり、前記工程(II)の最終段階における形成された被膜の量が $5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ の範囲内である、請求項5に記載の方法。

19. 塗装される金属表面は冷間圧延鋼であり、前記工程(II)の最終段階における形成された被膜の量が $5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ の範囲内である、請求項4に記載の方法。

20. 前記工程(I)で処理する前に金属表面を慣用法により洗浄する工程と、前記工程(II)で処理した後の金属表面上に、慣用法により、有機バインダーを含む保護膜層を形成する工程とをさらに含む、請求項5に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

金属表面処理用組成物及び金属表面処理方法

関連出願の参照

本出願は1993年7月30日に出願した継続中の米国特許出願第08/100,533号の一部継続出願である。

発明の背景

発明の分野

本発明は、金属表面上にコンバージョンコーティングによる被膜を形成するために、金属表面を酸性水性組成物で処理するための組成物及び方法に関する。なお、コンバージョンコーティングによる被膜は、積層される塗膜の下塗層として優れた性能を示す。本発明は、鉄、鋼、亜鉛メッキされた鉄や鋼、亜鉛や亜鉛合金（亜鉛の原子分率（atomic percent）が少なくとも50%）及びアルミニウムやアルミニウム合金（アルミニウムの原子分率が少なくとも50%）の表面処理に好適である。表面処理される金属は、第一鉄を主成分とするものが好ましく、冷間圧延鋼であることが最も好ましい。

背景技術

本発明の一般的な目的を達成するために、従来技術において種々の物質が教示されているが、それらのほとんどは、環境上好ましくない六価クロムを含むものである。本発明の目的の1つは、六価クロム及びフェリシアン化物等の環境を汚染するとされるその他の物質を実質的に使用しないことである。

発明の詳細な説明

請求の範囲及び実施例又は別に明記した箇所をのぞき、本明細書において、物質の量や反応及び／又は使用の条件を示すすべての数値は、本発明の範囲を最も広く説明する際に、“約”という語によって変形され得ることを理解されたい。なお、一般的には、記載された数値範囲内で実施することが好ましい。また、特記しない限り、以下のように解釈するものとする。：パーセント、“部”及び比率は重量基準である；「ポリマー」という場合はオリゴマーを含む；本発明における目的に好適あるいは好ましいとされる物質のグループあるいは分類に関する

記載は、そのグループあるいはクラスに属する物質2つ以上のどのような組み合せの混合物も同様に好適あるいは好ましいことを意味する；化学用語で記載した成分の記載は、明細書中で特定した組み合せに対して添加するときの成分であるが、いったん混合された混合物中の成分間の化学的相互反応を必ずしも排除するものではない；イオンの形で記載した物質は、組成物全体として電気的に中性となるような充分な量の対イオンが存在することを意味する（このようにして暗に特定される対イオンはいずれも、特に、イオンの形で明確に特定される成分の中から選択されることが好ましい。そうでなければ、このような対イオンは、本発明の前記の目的に反するような対向イオンを除いて、自由に選択することができる）；“モル”及びモルを用いた表現は、元素、イオン、現存する原子の数と種類によって定義されるその他の化学種すべて、及び分子として定義される化合物に対して使用される。

発明の要約

特に、従来のように、例えばペイントあるいはラッカー等のような有機バインダーを含む保護被膜をさらに積層する場合には、以下に詳細に記載する組成物を十分な温度で十分な時間、金属表面に接触させることにより、活性化させた金属表面、特に、鉄や鋼及びその他の第一鉄系金属表面に優れた耐食性を付与することができるということがわかった。組成物は、金属の被処理面上に実質的に均一に塗布され、リンス処理を経ないで表面上でインープレイス乾燥させる (dried-in-place) 乾燥させることが好ましい。

本発明に係る組成物は、水と下記の成分を含み、好ましくは水と下記の成分より本質的になり、より好ましくは水と下記の成分よりなる。

(A) フルオロメタレートアニオン (fluorometallate anions) 成分。

個々のアニオンは次の成分

(i) 少なくとも4つのフッ素原子と (ii) チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム及びホウ素からなる群から選択される少なくとも1種類の原子と、任意で、次の (iii) 又は (iv) の一方あるいは両方 (iii) イオンとなり得る水素原子、 (iv) 1つ以上の酸素原子とからなり；好ましくはフルオチタネート (fluotitanate、すなわち TiF_6^{2-})

アニオンあるいはフルオジルコネート (fluozirconate、すなわち ZrF_6^{-2}) アニオンであり、最も好ましくはフルオチタネートである；

(B) 二価あるいは四価のカチオン成分。

このようなカチオンは、コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、スズ、銅、ジルコニウム、鉄及びストロンチウムからなる群から選択される元素のカチオンであり、この成分の少なくとも 60 重量%が、好ましくはコバルト、ニッケル、マンガンあるいはマグネシウムからなる群から、より好ましくはマンガン、コバルトあるいはニッケルからなる群から選択される元素であり、成分 (A) 中のアニオンの数に対するこの成分中のカチオンの総数の比が、少なくとも約 1 : 5、1 : 3、2 : 5、3 : 5、7 : 10 あるいは 4 : 5 である (記載順に好ましくなる) であり、独立して、3 : 1、5 : 2、5 : 3、10 : 7、5 : 4、1. 1 : 1 (記載順に好ましくなる) を超えない；

(C) リン含有無機系オキシアニオン (oxyanions) 及び／又はホスホン酸アニオンである成分；

(D) 水溶性及び／又は水分散性有機系ポリマー及び／又はポリマー形成性樹脂成分。

好ましくは、成分 (A) の固形分に対するこの組成物中の有機系ポリマー及びポリマー形成性樹脂の固形分の比が 1 : 5 から 3 : 1、1 : 2 から 3 : 1、0.75 : 1. 0 から 1. 9 : 1. 0、0. 90 : 1. 0 から 1. 60 : 1. 0、1. 07 : 1. 0 から 1. 47 : 1. 0 あるいは 1. 17 : 1. 0 から 1. 37 : 1. 0 (記載順に好ましくなる) の範囲内である；

(E) ワーキング組成物の pH が 0. 5 から 5. 0、好ましくは 1. 7 から 4. 0、より好ましくは 2. 0 から 4. 0、さらに好ましくは 2. 0 から 3. 5 となるような十分な量の遊離酸；及び、任意で 1 種類以上の

(F) 溶存酸化剤、好ましくはペルオキシ化合物、より好ましくは過酸化水素；

(G) タングステン酸アニオン、モリブデン酸アニオン、ケイタングステン酸アニオン及びケイモリブデン酸アニオンからなる群から選択される成分。

好ましくは、成分 (A) 中のチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、ア

ルミニウム及びホウ素の総モル数に対するこの組成物中のタンクステン及びモリブデンの総モル数の比が、0.001、0.005、0.01、0.03、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10、0.11、0.12、0.13、0.14、0.15、0.160、0.163、0.166、0.169、0.172あるいは0.175（記載順に好ましくなる）以上であり、独立して、2、1、0.7、0.5、0.4、0.35、0.31、0.29、0.28、0.27あるいは0.26（記載順に好ましくなる）を超えない；

(H) 溶存あるいは分散しており、沈殿しないように安定化された錯体から選択される成分。

この錯体は、反応させる前は成分(A)の一部であってもよい物質と、金属元素及び非金属元素ならびにこれらの金属元素及び非金属元素の酸化物、水酸化物及び炭酸塩からなる群から選択される1種類以上の物質とから前述の成分(A)から成分(G)のどれにも属さない反応生成物を得る反応により得られ；好ましくはシリカあるいは酸化バナジウム(V)を用いた反応によって得られる

なお、列記した成分は、すべて別の化学物質から供給される必要はない。例えば、フルオロメタレートアニオンと亜リン酸系アニオンをどちらも対応する酸の形で添加し、それに伴って、成分(E)として必要な遊離酸のうちのいくらか、通常すべてが供給されることが好ましい。また、組成物の酸性度が十分に高く、組成物を接触させる基材が第一鉄を主成分とするものである場合には、成分(B)は基材から鉄が溶け出することにより供給され得るので、組成物液最初に基材に接触させる時に、成分(B)を組成物液中に存在させておく必要がない。

本発明の種々の実施態様には、金属処理に直接使用するワーキング組成物、水で希釈してこのようなワーキング組成物とするための濃縮物、本発明に係る組成物を用いて金属を処理する工程、及びそれ自体は従来法である追加工程、例えば予備洗浄、リンス処理及び、ペイント層あるいは本発明の狭い実施態様において形成されるコンバージョンコーティング層上に有機バインダーを含む保護コーティングを形成するというような保護被膜の形成を特に効果的に行う工程が含まれる。なお、本発明の方法により表面処理された製品も本発明の範囲内に含まれ

る。

発明を実施するための最良の形態

種々の理由から、前述した本発明に係る組成物は、同様の目的のために従来技術では組成物に使用されていた多くの成分を実質的に含まないことが好ましい。具体的には、本発明の組成物は、本発明の方法によって直接金属に接触させる場合、好ましくは最小限の以下に列記する成分：六価クロム、フェリシアン化物、フェロシアン化物、硫酸塩及び硫酸、アルカリ金属及びアンモニウムカチオン、ピラゾール化合物、糖類、グルコン酸及びその塩、グリセリン、n-グルコヘプタン酸 (*n*-glucoheptanoic acid) 及びその塩、ミオイノシトール (myoinositol) リン酸エステル類及びリン酸塩の各々を、独立して、1.0、0.35、0.10、0.08、0.04、0.02、0.01、0.001又は0.0002% (記載順に好ましくなる) を超えない量で含む。

さらに、上述のような組成物からなる層が形成された金属表面をインープレイス乾燥させる工程以外の本発明に含まれる工程で使用される組成物には、1.0、0.35、0.10、0.08、0.04、0.02、0.01、0.003、0.001又は0.0002% (記載順に好ましくなる) を超える量の六価クロムを含まないことが好ましい。ただし、最後に形成する有機バインダーを含む保護コーティング系は、特に下塗り層を備えている場合には、成分として六価クロムを含んでいてもよい。保護コーティング系に含まれるこのような六価クロムは、一般に、環境汚染の原因にならないように有機バインダー中に十分に取り込まれている。

本発明の一実施態様においては、前述の酸性水性液組成物を金属表面上に塗布した後、間を置かずにつぐその場で乾燥されることが好ましい。コーティング液を金属表面に塗布してからその場でインープレイス乾燥させるまでの時間は、速く処理するために熱を使用する場合、25、15、9、7、4、3、1.8、1.0、0.7 (記載順に好ましくなる) 秒を超えない。本発明において、このような塗膜の速乾効果を簡単に得るために、まず洗浄した後、本発明の水性液組成物で処理する直前に熱湯で一回リノス処理を行う、及び／又は赤外線加熱やマ

イクロ波加熱を行う、及び／又は対流加熱を行う等して温めた金属表面に、本発明で使用する酸性水性液組成物を塗布するのが好ましい場合が多い。このような操作において、金属のピーク温度 (peak metal temperature) は、30～200℃の範囲内、より好ましくは40～90℃の範囲内であることが一般的に好ましいとされる。

別の実施態様では、本発明の組成物は、金属表面上に塗布された後40℃を超えない温度で乾燥されてもよく、この場合は、許容範囲内のコストで十分な時間があれば、技術的に同等の効果が得られ、満足のいく結果が得られるが、速乾性に関する特別な効果はない。

本発明の方法による処理効率は、使用する酸性水性液組成物の濃度ではなく、主に、処理された金属表面の単位面積当たりにおいてインープレイス乾燥される活性成分の総量やそれぞれの活性成分の性質や組成比によるものによると思われる。このことから、被膜が形成される表面が連続的な平面状のシートあるいはコイル状であり、ロールコーティングのような塗布量を正確に調整できるコーティング技術を用いた場合は、直接塗布する際に、単位面積当たり比較的少量の濃縮組成物が効率よく用いられるものと思われる。一方で、ある塗布機を用いる場合には、ほぼ同量の活性成分を含むより濃度の大きい (heavier) コーティング液を塗布する際に、より薄い酸性水性液組成物を使用すると同等の効果が得られる。一般的には、ワーキング組成物において、全組成物の1キログラムあたりのグラムモル (以下、“M／kg”と略記する) で示される成分 (A) の濃度が少なくとも0.010、0.020、0.026あるいは0.032 (記載順に好ましくなる) であり、1キログラムあたりのリンのグラムモル (以下、“M_P／kg”と略記する) で示される成分 (C) の濃度が少なくとも0.015、0.030、0.038あるいは0.045 (記載順に好ましくなる) であり、成分 (D) の固体分が0.10、0.20、0.26あるいは0.35% (記載順に好ましくなる) であることが一般的に好ましいとされる。これらの量の5～10倍のまでの量の活性成分を含むワーキング組成物も、特に、本発明の方法で処理される金属表面上に形成されたワーキング組成物の比較的薄い均一な被膜を測定できるくらい十分に正確に塗布量の調整ができる場合には、一般に十分に実用的

である。

本発明の方法によって塗布される組成物の塗布量は、(乾燥後の) 総質量 (ad d-on mass) が、好ましくは1メートル四方あたり5から500ミリグラム(以下、“mg/m²”と記載する)の範囲内、より好ましくは10から400mg/m²の範囲内、さらに好ましくは50から300mg/m²の範囲内となるように選択される。本発明の方法によって形成される保護膜の乾燥後の質量は、先に定義した成分(A)のアニオン中の金属原子の乾燥後の重量あるいは質量を測定することにより、簡単に行われる。これらの金属原子の量は、当業者には周知の従来の分析機器を用いて測定してもよい。最も信頼できる測定法としては、被膜が形成された基材の所定の面積から採取した被膜を溶解し、この溶解液中に含まれる目的の金属の含有量を測定する方法があげられる。次に、成分(A)中に含まれる金属の量と乾燥後に残る組成物の総質量との公知の関係式により、増加した総質量が算出される。このような計算をするために、ワーキング組成物中に含まれる水分(調製中に添加した固体成分の水和水を含む)は乾燥することによりすべて除去されるが、表面上に塗布されたワーキング組成物からなる液状の塗膜中の成分は乾燥後、測定する表面上に残留すると仮定している。

本発明において使用される酸性水性液組成物の濃縮物は、ワーキング組成物として直接使用するか、あるいはより薄いワーキング組成物の活性成分補充用として使用され、上述の成分(A)の濃度は、0.15から1.0M/kgであることが好ましく、0.03から0.75M/kgであることがより好ましい。

先に定義した成分(C)は、以下に列記する無機酸：次亜リン酸(H₃PO₂)、オルト亜リン酸(H₃PO₃)、ピロリン酸(H₄P₂O₇)、オルトリリン酸(H₃PO₄)、トリポリリン酸(H₅P₃O₁₀)、さらに式H_{x+2}P_xO_{3x+1}(Xは3より大きい整数)で示される縮合リン酸、及び組成物中に存在し得るこれらの無機酸の塩をすべて含むことということを理解されたい。また、成分(C)にはホスホン酸及びその塩も含まれる。濃縮組成物において、組成物全量に対する成分(C)の濃度は、0.15から1.0M_p/kgであることが好ましく、0.30から0.75M_p/kgであることがより好ましい。

成分(C)は、より経済的であるという理由から、一般に、無機系のリン酸

塩、特に、オルトリン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩及び／又はピロリン酸塩、中でもオルトリン酸塩が好ましい。また、リン酸塩は、カルシウムイオンのキレート化剤としてより効果的であるため、かなり硬度の高い水を使用する場合に好適であり、有利である場合がある。リン (phosphorous) の原子価が5未満であるような酸及びその塩は、他のものに比べて酸化剤に対する安定性が劣り、酸化剤が含まれる本発明の組成物には適当でない。

成分 (D) は、エポキシ樹脂、アミノプラスチック (すなわち、メラミン一ホルムアルデヒド及びウレアーホルムアルデヒド) 樹脂、タンニン、フェノール一ホルムアルデヒド樹脂及びビニルフェノールポリマー (フェノール環に、十分な数のアルキル置換基及び置換アルキルアミノメチル置換基を有することにより、ポリマー自体が水溶性あるいは水分散性を有する) からなる群から選択されが好ましい。成分 (D) は、より好ましくはエポキシ樹脂及び／又は1種類以上の $y - (N - R^1 - N - R^2 - \text{アミノメチル}) - 4 - \text{ヒドロキシースチレン}$ (y は2、3、5又は6であり、 R^1 は炭素数が1から4であるアルキル基、好ましくはメチル基を表し、 R^2 は一般式 $H (C_2H_5O)_nCH_2 -$ で示される置換基を表し (n は、1～7、好ましくは3～5の整数)) のポリマー及び／又はコポリマーから選択され、最も好ましくはこのようなポリマー及び／又はコポリマーのみから選択される。このようなポリマーの平均分子量は、約700から約7000の範囲内であることが好ましく、約3000から約20000の範囲内であることがより好ましい。また、濃縮組成物中の成分 (D) の濃度は、1.0から10%であることが好ましく、4.5～7.5%であることがより好ましい。

成分 (F) が使用される場合には、本発明のワーキング組成物中、組成物1リットル当たりの酸化当量 (oxidizing equivalents) 濃度が、過酸化水素を0.5から1.5、好ましくは1.0から9.0%含む組成物の酸化当量濃度と等しくなるような量で使用されることが好ましい (なお、ここで使用している“酸化当量”は、酸化剤のg数を酸化剤のgあたりの当量で割った数値で定義されるものとする。酸化剤の当量とは、分子が酸化剤として作用するときに酸化数 (valence) が変化する分子中の全ての原子 (通常は、過酸化水素水中的酸素など、1つの原子である) の酸化数の変量で酸化剤の分子量を割った値である)。

成分 (G) を含む組成物で表面処理をした場合は、成分 (G) を含まない他の同様の組成物で表面処理した場合に比べて、積層するペイント層との密着性が向上するので、通常は、上述の成分 (G) が存在することが好ましい。

成分 (H) について記載した箇所において、“沈殿しないように安定化された”というのは、25℃で、100時間、より好ましくは1000時間放置した時に、組成物に目で確認できるような沈殿が生じたり、複数の液層に分離したりしないということである。成分 (H) としての物質は、金属元素及び／又は非金属元素ならびにこれらの金属元素及び非金属元素の酸化物、水酸化物及び／又は炭酸塩を、成分 (A) のすべてあるいは一部を含む水性組成物に加えることにより供給されてもよい。通常、加えた元素、酸化物、水酸化物、炭酸塩は、可溶性の形に変わる。組成物を加熱したり攪拌したりすることにより、このような可溶性の形に変わりやすくなる。また、過酸化物やフッ化物等のような錯体形成用の好適な配位子を組成物中に存在させることによっても、可溶性の形に変化しやすくなる。濃縮組成物中に使用する場合の成分 (H) の量は、濃縮組成物の最終の総質量を基準として、添加して形が変化した状態で、濃縮組成物1000部に対し、金属元素及び非金属元素あるいはこれらと化学量論的に等価であるこれらの酸化物、水酸化物あるいは炭酸塩を50、20、12、8、5あるいは4部を超えない量まで（記載順に好ましくなる）含むことが好ましい。また、独立して、濃縮組成物中に使用する場合の成分 (H) の量は、添加して形が変わった状態で、濃縮組成物の最終的な全質量を基にして、濃縮組成物1000部に対し、金属元素及び非金属元素あるいはこれらと化学量論的に等価であるこれらの酸化物、水酸化物あるいは炭酸塩を少なくとも0.1、0.20、0.50あるいは1.0部（記載順に好ましくなる）含むことが好ましい。

本発明のワーキング組成物は、金属加工品に塗布し、簡単な方法（いくつかは当業者にとって自明である）によってその場で乾燥させてもよい。例えば、金属上に液状フィルムを形成する際には、組成物液を入れた容器に金属表面を浸漬させたり、組成物を金属表面に吹き付けたり、上ローラーと組成物に浸漬させた下ローラーとの間に金属表面を通過させたり、あるいはこれらを組み合わせた方法によって行われてもよい。乾燥させる前に表面上の残留する過剰の組成物液は、

乾燥させる前に、例えば、重力に従って排出したり、スキージーを用いたり、ローラー間を通過させる等、簡単な方法により除去してもよい。乾燥方法についても、熱風炉や赤外線照射、マイクロ波加熱など、簡単な方法により行ってもよい。

シート上のものやコイルストック (coil stock) 等の平面状、特に、連続した平面を有する加工品は、いくつかのローラーを従来のように配置することにより塗装し、続いて別工程で乾燥させることが一般的に好ましい。組成物液を塗布する際の温度は、組成物が液状を保てる温度であればどのような温度であってもよいが、ローラー塗りにおける利便性及び経済性の点からすると、室温すなわち20～30℃であることが通常好ましい。コイル状のものを連続的に処理する場合には迅速に処理することが好ましく、このような場合には、赤外線加熱によって乾燥し、金属のピーク温度が前述の範囲内となるようにすることが一般的に好ましい。

また、特に基材の形状が、ローラー塗りにふさわしくない場合には、組成物を基材の表面に吹き付けて、インープレイス乾燥できるようにしてもよい。このような操作を必要な回数繰り返すことにより、所望の厚み（通常、mg/m²で測定される）の被膜を形成することができる。このような操作によってワーキング組成物を塗布する場合の金属基材表面の温度は、好ましくは20から300、より好ましくは30から100、さらに好ましくは30から90℃である。

本発明によって処理する金属表面は、まず洗浄して、汚れ、特に有機物や金属粉異物及び／又は他の混入物を除去することが好ましい。このような洗浄処理は、当業者にとっては周知で、処理する金属基材の種類に応じた適当な方法で行われるのがよい。例えば、亜鉛メッキ鋼表面は、従来の高温のアルカリ洗浄液で洗浄し、次に熱湯でリノス処理を行った後、スキージー処理して乾燥させることが最も好ましい。また、アルミニウムの場合は、処理する面を従来の高温のアルカリ洗浄液で洗浄し、次に熱湯でリノス処理を行った後、上述の酸性水性液組成物に接触させる前に、任意で中和用の酸性リノス処理液に接触させることが最も好ましい。

本発明は、本発明の方法によって処理した表面上に、さらに、例えばペイント

あるいはラッカー等のような従来の有機系保護被膜を形成する場合、特に好適に用いられる。

本発明を限定するものではない以下の実施例を考察することにより、本発明の実用性がさらに理解できるであろうし、比較例を参照することにより、本発明の利点がさらに理解できるであろう。

濃縮物の組成とその調製

濃縮物の組成を表1及び表2に示す。ほとんどの実施例で成分(D)として使用した置換ビニルフェノールのポリマーは、米国特許第4,963,596号の第11欄39~52行に記載された内容に従って製造した。ポリマー固形分を30%含む溶液は水溶液であり、表中の項目では“アミノメチル置換ポリビニルフェノール”と記載している。R I X 9 5 9 2 8 エポキシ樹脂分散液は、Rhone-Poulenc社製であり、成分(D)の別の実施例として使用した。この分散液は、製造元によれば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルを主成分とするポリマーの分散液であり、ポリマー中のエポキシ基の一部はヒドロキシ基となっており、ポリマー分子はリン酸基でキャップされている。

表 1

| 成分 | 各番号の組成物中の成分濃度(部) : | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 脱イオン水 | 649 | 646 | 641 | 636 | 646 | 647 | 640 | 638 | 634 | 649 | 646 | 641 |
| 60% H_2TiF_6 水溶液 | 81 | 80 | 81 | 80 | 80 | 80 | 82 | 82 | 81 | 80 | 81 | 84 |
| 75% H_3PO_4 水溶液 | 46 | 46 | 47 | 46 | 46 | 46 | 47 | 47 | 46 | 46 | 47 | 46 |
| "アミノメチル置換ポリビニルエノール" | 204 | 204 | 206 | 204 | 204 | 204 | 208 | 208 | 204 | 204 | 206 | 205 |
| 炭酸ニッケル ($NiCO_3$) | | | | | | | | | | | | 36 |
| 炭酸マグネシウム ($MgCO_3$) | 20 | | | | | | | | | 20 | | 21 |
| 酸化マンガン(II) (MnO) | 24 | 21 | | | 20 | 20 | 24.4 | 24 | | 24 | 4 | |
| 炭酸亜鉛 ($ZnCO_3$) | | 4 | | | | | | | | | | |
| 炭酸コバルト(II) ($CoCO_3$) | | | 34 | 4 | | | | | | | | |
| ジルコニウム系炭酸塩 (理論的に 40% ZrO_2 と等価) | | | | | | | 10 | | | | | |
| 金属粉末 | | | | | 3 | | | | | 0.6 | | |
| 金属性粉末 | | | | | | | | | | 2 | | |
| 酸化バナジウム(V) (V_2O_5) | | | | | | | | | | | | |
| 30% H_2O_2 水溶液 | | | | | | | | 8 | | | | 293 |

表 2

| 成分 | 各番号の組成物中の成分濃度(部) | | | | | | |
|--|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| 脱イオン水 | 636 | 646 | 647 | 692 | 701 | 697 | 666 |
| 60% H_2TiF_6 水溶液 | 80 | 80 | 80 | 84 | 50 | 80 | 84 |
| 75% H_3PO_4 水溶液 | 46 | 46 | 46 | | 45 | 46 | |
| ・アミノメチル置換ポリビニルフェノール* | 204 | 204 | 204 | 204 | 204 | | |
| RDX 95928 エボキシ樹脂分散液(固形分 40%) (Rhone-Poulenc 社製) | | | | | 153 | 230 | |
| ケイタングステン酸 ($H_8SiW_{12}O_{42}$) | | | | | | | 13 |
| ケイモリブデン酸 ($H_8SiMo_{12}O_{42}$) | | | | | | | |
| 酸化マンガン(II) (MnO) | 20 | 20 | | | 24 | | |
| 炭酸亜鉛 ($ZnCO_3$) | | | | | | | |
| 炭酸コバルト(II) ($CoCO_3$) | 34 | 4 | | | | | |
| 金属スズ粉末 | | | 3 | | | | |
| ジルコニウム系炭酸塩(理論的に 40% ZrO_2 と等価) | | | | | 16 | 15 | |
| シリカ (SiO_2) · $Ca_2O \cdot Si_2O_5$ M-5 | | | | | 5 | 5 | |
| 30% H_2O_2 水溶液 | | | | | | 294 | |

濃縮物は、必要量のうちの大部分の量の水に酸性成分を加え、次に金属元素及び／又は非金属元素の塩あるいは酸化物成分を溶解し、酸化マンガン(II)を使用する場合には他の金属成分を加えた一番最後に溶解した後、有機系被膜形成剤を

使用する場合にはこれを、さらにシリカを使用する場合にはこれを、最後に過酸化水素を使用する場合にはこれを加えることにより調製した。

表1及び表2の項目にあげた成分のうちの金属スズ及び金属鉄は、酸性成分と反応して成分(B)に含まれるカチオンとなる。一方、表中の酸化バナジウム及びシリカは、すべてがフルオチタン酸及び/又は過酸化水素と反応して、先に定義した成分(H)となると考えている。例えば、表1の組成9の濃縮物に、濃縮物中にすでにフルオチタン酸及びリン酸は含まれているが、まだ酸化マンガン(II)が含まれていない時点で、酸化バナジウムと過酸化水素を加えると、過酸化物(peroxygen)配位子を含むのバナジウム錯体の色として知られる赤茶色の溶液が得られる。酸化マンガン(II)を加えると、酸素と思われるガスが大量に発生し、溶液は緑色になる。このような溶液にほんの少量の過酸化水素を加えると、また赤茶色になる。

濃縮物からのワーキング組成物の作製

通常、濃縮物を脱イオン水で希釈することにより作製するが、さらに追加成分を加えることもある。詳細については表3に示している。なお、組成物18は、成分(B)を含まないので、調製の際は本発明には含まれない。しかしながら、この組成物を冷間圧延鋼に塗布すると、鋼はたいへん溶解しやすいため十分な鉄分がワーキング組成物中に溶け出るので、本発明の効果が得られる。

一般的な反応条件及び試験方法

22g/LのPARCO CLEANER 338(登録商標)を含む水性洗浄剤を60℃で15秒間吹き付けることにより、冷間圧延鋼のテストピースを洗浄した。なお、PARCO CLEANER 338(登録商標)は、ヘンケル社のParker+Amchem部門(米国ミシガン州、マジソン・ハイツ)から入手可能な市販品である。洗浄後、それぞれ以下に記載した実施例及び比較例の組成の酸性水性液組成物を用いてローラー塗りを行う前に、テストパネルを熱湯でリノン処理し、スキージー処理して乾燥させた。塗布した水性液組成物は、金属のピーク温度が約50℃となる

ような赤外線加熱炉内で急速に乾燥させた。

表 3

| 実施例 及び 比較例の ワーキング 組成物 番号： | ワーキング組成物の組成： | | | | | |
|--|--------------|-----|--|---|--|--------------|
| | 脱イオン 水 | 濃縮液 | 30 % H ₂ O ₂ 水溶液 | 75 % H ₃ PO ₄ 水溶液 | 1-ヒドロ キシエチ レン・1,1 -ジホスホ ン酸 | 48%HF 水溶液 |
| 1 | 166 | 34 | | | | |
| 2 | 166 | 34 | | | | |
| 3 | 166 | 34 | | | | |
| 4 | 172 | 28 | | | | |
| 5 | 172 | 28 | | | | |
| 6 | 172 | 28 | | | | |
| 7 | 172 | 28 | | | | |
| 8 | 172 | 28 | | | | |
| 9 | 172 | 28 | | | | |
| 10 | 166 | 34 | 10 | | | |
| 11 | 166 | 34 | 10 | | | |
| 12 | 166 | 34 | 10 | | | |
| 13 | 166 | 34 | | | | |
| 14 | 166 | 34 | 10 | | | |
| 15 | 166 | 34 | 10 | | | |

| 実施例 及び 比較例の ワーキング 組成物 番号： | ワーキング組成物の組成： | | | | | |
|--|--------------|-----|--|---|--|--------------|
| | 脱イオン 水 | 濃縮液 | 30 % H ₂ O ₂ 水溶液 | 75 % H ₃ PO ₄ 水溶液 | 1-ヒドロ キシエチ レン-1,1 -ジホスホ ン酸 | 48%HF 水溶液 |
| 16 | 166 | 34 | 10 | | | |
| 17a | 171 | 29 | 8.5 | 0.77 | | |
| 17b | 171 | 29 | 8.5 | | 0.85 | |
| 18 | 171 | 30 | 8.8 | | | |
| 19 | 172 | 28 | 10 | | | |
| 20 | 170 | 30 | 10 | 1.0 | | |
| 21a | 166 | 34 | | | | |
| 21b | 166 | 34 | | | | 0.5 |
| 21c | 166 | 34 | | | | 1.0 |
| 22 | | 100 | | | | |
| 23 | | 100 | | | | |

<表3の注釈>

各番号で示されたワーキング組成物は、同じ番号の濃縮液を用いて調製した。ブランクの部分は、項目に挙げられた成分がそのワーキング組成物中に含まれないことを意味しており、処理する基材に接触させる時点ではワーキング組成物には他の成分は添加されない。なお、組成物21a～21cは比較例である。

この時点で、いくつかのサンプルについて、塩酸（水溶液）に被膜を溶解し、高周波数誘導結合プラズマ分光分析によって溶解液中のチタン含有量を測定することにより、単位面積当たりの被膜の質量を測定した。なお、高周波数誘導結合プラズマ分光分析は、特定の元素の量を測定するためのものである。

乾燥後、製造業者の指示書に基づいて、パネル上に従来のペイント層を定法に

より形成した。次の表に記載したペイントの種類及びその入手先を以下に示す。

ペイントA：高反射白色ポリエステルペイント408-1-W-249（スペシャルティ・コーティングス・カンパニー・インク製）

ペイントB：60Gメタルックス（Metalux）黒色ポリエステルペイント408-1-K-247（スペシャルティ・コーティングス・カンパニー・インク製）

ペイントC：80Gニューウェル（Newell）白色ペイント408-1-W-976（スペシャルティ・コーティングス・カンパニー・インク製）

なお、（T）曲げ試験は、アメリカン・ソサイエティ・フォー・テスティング・マテリアル（以下、ASTMという）試験法D4145-83；衝撃試験はASTM試験法D2794-84EM1（衝撃力140インチーパウンド）；塩水噴霧試験はASTM試験法B-117-90スタンダード（168時間で、所定のスクライブ・クリーペイジ（scribe creepage）値を用いた）に基づいて行った。

対照試験（タイプAの比較例）

ここで使用した組成物は、BONDERITE（登録商標）1402Wからなるクロム含有イン・プレイス乾燥処理剤である。なお、このBONDERITE（登録商標）1402Wは、ヘンケル社のParker+Amchem部門（米国ミシガン州、マジソン・ハイツ）から入手可能な市販品である。この物質は製造元の指示書に基づき、他の比較例と同様の条件で調製・使用した。

対照試験、実施例及び比較例の結果を表4に示す。本発明に係るほとんどの実施例は、各試験項目において、六価クロムを含む場合の対照試験と同等以上の良好な結果が得られた。

表 4

| ワーキング 組成物 番号 | 被膜の 質量増加分 .mg/M ² | 試験結果: | | | | | | |
|--------------------|------------------------------------|---------|------|-------------------|--------|---------|-------------------|--------|
| | | ペイント系 A | | ペイント系 B | | ペイント系 C | | |
| 曲げ試験 | 衝撃試験 | 塩水噴霧試験 | 曲げ試験 | 衝撃試験 | 塩水噴霧試験 | 曲げ試験 | 衝撃試験 | 塩水噴霧試験 |
| 1 | 140 | 9.8 | 10 | 1·2 | 10 | 10 | 2·4 | 10 |
| 2 | 140 | 9.9 | 10 | 1·2 | | | | |
| 3 | 140 | 9.9 | 10 | 1·3 | | | | |
| 4 | 200 | 9.8 | 10 | 1·2 | 10 | 10 | 2·4 | 9.9 |
| 5 | 180 | 9.9 | 10 | 0·1 | 9.9 | 10 | 2·2 | 9.9 |
| 6 | 140 | 9.0 | 10 | 0·1 | 9.9 | 10 | 1·2 | 10 |
| 7 | 140 | 9.9 | 10 | 0·1 _{2s} | 8.5 | 10 | 2·2 | 10 |
| 8 | 90 | 9.8 | 10 | 0·1 | 10 | 10 | 2·2 | 10 |
| 9 | 110 | 9.8 | 10 | 0·1 _s | 10 | 10 | 1·1 _{2s} | 10 |
| 10 | 140 | 9.4 | 10 | 0·1 | 10 | 10 | 2·4 | 10 |
| 11 | 140 | 9.9 | 10 | 0·1 | | | | 10 |
| 12 | 140 | 9.9 | 10 | 0·1 | | | | 10 |
| 13 | 150 | 9.0 | 10 | 0·1 _s | 10 | 10 | 3·3 | 10 |
| 14 | 200 | 10 | 10 | 0·1 _s | 10 | 10 | 4·5 | 10 |

| ワーキング 組成物 番号 | 被膜の 質量増加分 mg/M2 | 試験結果: | | | | | | | | | |
|--------------------|-----------------------|---------|------|-------------------|------|---------|--------|------|------|---------|-------------------|
| | | ペイント系 A | | | | ペイント系 B | | | | ペイント系 C | |
| | | 曲げ試験 | 衝撃試験 | 塩水噴霧試験 | 曲げ試験 | 衝撃試験 | 塩水噴霧試験 | 曲げ試験 | 衝撃試験 | 衝撃試験 | 塩水噴霧試験 |
| 15 | 180 | 9.9 | 10 | 0·1 | 9.9 | 10 | 3·4 | 9.9 | 10 | 10 | 1·1 |
| 16 | 140 | 9.9 | 10 | 1·1 | 9.9 | 10 | 4·4 | 10 | 10 | 10 | 0·1 ^{2s} |
| 17a | 150 | 9.8 | 10 | 1·1 | 10 | 10 | 4·5 | 10 | 10 | 10 | 1·1 |
| 17b | 150 | 9.8 | 10 | 1·1 | 10 | 10 | 8·8 | 10 | 10 | 10 | 1·1 |
| 18 | 150 | 9.6 | 10 | 1·1 | 10 | 10 | 4·4 | 10 | 10 | 10 | 0·2 |
| 19 | 180 | 9.7 | 10 | 3·3 | 10 | 10 | 5·5 | 10 | 10 | 10 | 3·3 |
| 20 | 300 | 9.7 | 10 | 0·1 | | | | | | | |
| 21a | 140 | 10 | 10 | 6·12 | 10 | 10 | 12·16 | 10 | 10 | 10 | 9·12 |
| 21b | 140 | 10 | 10 | 14·14 | 10 | 10 | 不合格 | 10 | 10 | 10 | 不合格 |
| 21c | 140 | 9.5 | 10 | 16·16 | 10 | 10 | 不合格 | 10 | 10 | 10 | 不合格 |
| 22 | 130 | 9.9 | 10 | 0·1 | 9.5 | 10 | 2·2 | 9·8 | 10 | 10 | 0·1 |
| 23 | 200 | 9.0 | 10 | 0·1 | 9.0 | 10 | 2·2 | 9·9 | 10 | 10 | 1·1 |
| 対照 | 200 | 9.9 | 10 | 1·1 ^{2s} | 10 | 10 | 2·3 | 10 | 10 | 10 | 0·1 ^{2s} |
| 対照 | 300 | 10 | 10 | 1·2 | 10 | 10 | 2·4 | 10 | 10 | 10 | 1·2 |

表4の注釈

ブランクは試験を行っていないことを意味する

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/US95/10622 |
|--|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
| IPC(6) : C23C 22/06, 22/08 US CL : 106/14.12, 14.44; 148/247, 248, 251, 254, 259, 260; 427/327, 384 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 106/14.12, 14.44; 148/247, 248, 251, 254, 259, 260; 427/327, 384 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US, A, 4,039,353 (KULICK et al) 02 AUGUST 1977. | 1-20 |
| A | US, A, 4,337,097 (TOKUMASU et al) 29 JUNE 1982. | 1-20 |
| A | US, A, 4,433,015 (LINDERT) 21 FEBRUARY 1984. | 1-20 |
| A | US, A, 4,944,812 (LINDERT et al) 31 JULY 1990. | 1-20 |
| A | CA, A, 1,206,851 (AMCHEM PRODUCTS, INC.) 02 JULY 1986. | 1-20 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other source 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | |
| Date of the actual completion of the international search 20 SEPTEMBER 1995 | | Date of mailing of the international search report 06 DEC 1995 |
| Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230 | | Authorized by  ANTHONY GREEN |
| Telephone No. (703) 308-0661 | | |